

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 022 267 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.07.2000 Patentblatt 2000/30

(51) Int. Cl.⁷: **C07C 245/20**, C07B 63/00,
C09B 67/54

(21) Anmeldenummer: 00100128.8

(22) Anmeldetag: 07.01.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 20.01.1999 US 234449

(71) Anmelder:
• BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)
• Bayer Corporation
Pittsburgh, PA 15205-9741 (US)

(72) Erfinder:
• Dubose, John C.
Summerville, SC 29485 (US)
• Johnson, Andrew D.
Summerville, SC 29485 (US)

• Murphree, Samuel Shaun
Meadville, PA 16335 (US)
• Tholema, Edzard, Dr.
51519 Odenthal (DE)
• Hoffmann, Helmut
51377 Leverkusen (DE)
• Zarges, Wolfgang, Dr.
51065 Köln (DE)
• Frank, Wolfgang, Dr.
50939 Köln (DE)
• Burkhardt, Bettina, Dr.
47799 Krefeld (DE)

(74) Vertreter: Herbold, Matthias Dr.
Bayer AG
Konzernbereich RP, Patente und Lizenzen
D-51368 Leverkusen (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von natriumionenarmen Diazoniumverbindungen**

(57) Verfahren zur Entsalzung wäßriger Suspensionen, enthaltend eine organische Diazoniumverbindung und Na-ionenhaltige Elektrolyte, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Suspension über eine semi-permeable Membran permeiert wird.

EP 1 022 267 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von natriumionenarmen Diazoniumverbindungen wie die Verwendung so hergestellter Verbindungen zur Herstellung von Azoverbindungen, insbesondere Azofarbstoffen.

[0002] Für die meisten Farbstoffeinsätze werden Farbstoffe mit hoher Wasserlöslichkeit gefordert. Bestimmte Salzformen von sulfo- oder carboxygruppenhaltigen Farbstoffen sind beispielsweise schwerer wasserlöslich als andere. Besonders schwerlöslich sind häufig die entsprechenden Na-Salze oder Natrium-Mischsalze, wie die Na/K-Salze. Erstrebenswert ist es daher, möglichst die Farbstoffe anderer Salzformen, wie beispielsweise die Lithium-, Kalium- oder Ammoniumsalze bereitzustellen. Insbesondere bei relativ schlecht löslichen Farbstoffsalzen ist eine Umsalzung in die entsprechenden besser wasserlöslichen Salzformen sehr umständlich, da mit hoher Verdünnung gearbeitet werden muß und ein erheblicher Abwasseranfall verursacht wird.

[0003] Daher versucht man bereits für die Kupplungsreaktion zur Herstellung entsprechender Azoverbindungen, insbesondere Azofarbstoffen, natriumionenarme bzw. -freie Ausgangsstoffe einzusetzen.

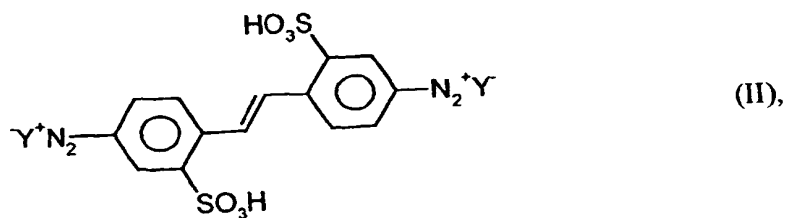
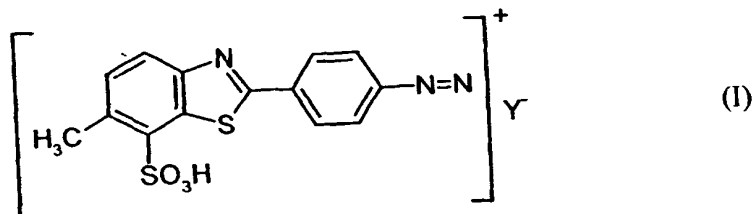
[0004] Die Diazoniumverbindungen, die im allgemeinen durch Diazotierung aus den entsprechenden Aminen mit Natriumnitrit in Gegenwart von anorganischen Säuren hergestellt werden, fallen oft als wasserunlösliche Verbindungen an, die abfiltriert und dann mit Wasser frei von Natriumionen gewaschen werden können. Dieses Verfahren ist sicherheitstechnisch bedenklich, da der Filterkuchen antrocknen kann und bei Schlag- oder Wärmeeinwirkung dann eine explosionsartige Zersetzung der bekanntermaßen im trockenen Zustand instabilen Diazonium-Verbindungen zu erwarten ist.

[0005] Es wurde nun ein Verfahren gefunden, bei dem die oben beschriebenen Nachteile vermieden werden.

[0006] Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft die Entsalzung wäßriger Suspensionen, enthaltend wenigstens eine Diazoniumverbindung und natriumionenhaltige Elektrolyte, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Suspension über eine semipermeable Membran permeiert wird. Die Verbindungen können auch als Betain vorliegen.

[0007] Als bevorzugte Diazoniumverbindungen werden aromatische Diazoniumverbindungen eingesetzt, die besonders bevorzugt eine oder mehrere Sulfo- und/oder Carboxygruppen tragen. Derartige Diazoniumverbindungen besitzen vorzugsweise eine Wasserlöslichkeit von <5, insbesondere <1 g/l bei 20°C. Als Gegenanionen sind Halogenide, insbesondere Chlorid sowie Sulfat bevorzugt. Die Verbindungen können aber auch als Betain vorliegen.

[0008] Besonders bevorzugte Diazoniumverbindungen sind solche, ausgewählt aus der Gruppe der Formeln (I) und (II)



worin

Y für ein Anion, vorzugsweise Halogenid und Sulfat, insbesondere für Cl⁻ und (SO₄²⁻)_{1/2} steht,

oder deren Betaine.

[0009] Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Suspensionen besitzen vorzugsweise einen pH-Wert

von 0,5 bis 5, insbesondere 1 bis 3. Die membrantechnische Entsalzung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 5 bis 70°C, insbesondere bei 20 bis 50°C durchgeführt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden insbesondere natriumionenhaltige Elektrolyte wie NaCl, Na₂SO₄, NaHSO₄ sowie NaOAc abgetrennt. Bevorzugt werden auch weitere anorganische Elektrolyte abgetrennt, soweit vorhanden. Bevorzugt haben die eingesetzten wäßrigen Suspensionen Natriumionengehalte von 0,2 bis 5,0 Gew.-%. Im Anschluß an die membrantechnische Entsalzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren besitzen die wäßrigen Suspensionen einen Natriumionengehalt von vorzugsweise weniger als 0,1 %, vorzugsweise weniger als 0,05 %. Bevorzugt gelten diese Werte auch für den Gesamtgehalt an anorganischen Elektrolyten.

[0010] Im übrigen wird unter natriumionenarm bzw. elektrolytarm im Rahmen dieser Anmeldung ein Na⁺- bzw. Elektrolytgehalt von weniger als 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Suspension verstanden.

[0011] Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten wäßrigen Suspensionen entsprechen bevorzugt den Reaktionssuspensionen, wie sie durch Umsetzung der entsprechenden Amine mit Alkalinitrit in anorganischen Säuren, vorzugsweise Salzsäure und/oder Schwefelsäure erhalten werden.

[0012] Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten semipermeablen Membranen sind vorzugsweise aus anorganischen oder organischen Materialien hergestellt. Als solche kommen beispielsweise Keramik oder säureresistente organische Polymerwerkstoffe in Frage. Die membrantechnische Entsalzung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt im allgemeinen nach der sogenannten cross-flow-Filtrationsmethode.

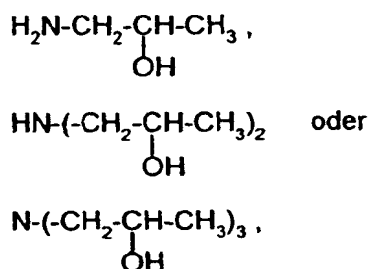
[0013] Unter cross-flow-Filtration wird verstanden, daß der Produktstrom tangential über die Membranoberfläche strömt, wobei der Aufbau von Deckschichten oder Filterkuchen aufgrund der erzeugten Scherkräfte vermieden wird.

[0014] Besonders bevorzugt kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Mikro- sowie Ultrafiltrationsmembranen zur Anwendung, vorzugsweise in Tubular- oder Kapillarmodulbauform. Als weitere mögliche Membranbauformen sind die Spiralwickel- und Kissenmodule zu nennen.

[0015] Die Membranen werden vorzugsweise aus anorganischen (z.B. TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃) oder organischen Werkstoffen wie z.B. Polypropylen, teil- oder vollfluorierte Polymere, Polyhydantoin (siehe DE-A-43 38 196), Polysulfon sowie Polyamid hergestellt. Bevorzugt werden Membranen mit einer Trenngrenze von 3.000 bis 200.000 Dalton, vorzugsweise 50.000 bis 200.000 Dalton eingesetzt. Als solche kommen insbesondere Ultrafiltrationsmembranen zum Einsatz. Ebenfalls bevorzugte Membranen besitzen Porenweiten von 0,01 bis 10 µm, vorzugsweise 0,02 bis 0,2 µm. Als solche Membranen werden bevorzugt Mikrofiltrationsmembranen eingesetzt.

[0016] Das erfindungsgemäße Entsalzungsverfahren kann dabei entweder durch Aufkonzentration betrieben werden, wobei der Suspension Wasser entzogen wird oder durch Diafiltration betrieben werden, wobei die membrantechnisch entnommene Menge an Permeat durch entsalztes, insbesondere natriumarmes bzw. -freies entionisiertes Wasser wieder zugeführt wird.

[0017] Bevorzugt werden die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen wäßrigen Suspensionen von Diazoniumverbindungen in Gegenwart einer insbesondere natriumfreien Base zur Herstellung einer Azoverbindung, insbesondere eines Azofarbstoffes eingesetzt. Als besonders bevorzugte Kupplungskomponenten kommen dabei Barbitursäure bzw. deren Derivate, Acetessigsäurederivate und Pyrazolone, insbesondere für die Umsetzung der Diazoniumverbindung der Formel (I) zur Herstellung von Gelbfarbstoffen in Frage sowie H-Säure und Salicylsäurederivate, wie z.B. 3-Methyl-2-hydroxybenzoesäure, insbesondere für die Umsetzung mit der Diazoniumverbindung der Formel (II) zur Herstellung von Blau + Gelbfarbstoffen in Frage. Als bevorzugte natriumionenfremde Basen zur Herstellung von Farbstoffen unter Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren entsalzten wäßrigen Suspensionen sind beispielsweise LiOH, KOH, (CH₃)₄NOH sowie Amine, insbesondere Alkanolamine wie beispielsweise CH₃-NH-CH₂CH₂OH, CH₃-N(CH₂CH₂OH)₂, H₂N-CH₂CH₂OH, HN(CH₂CH₂OH)₂, N(CH₂CH₂OH)₃, (CH₃CH₂)₂NCH₂CH₂OH, N-(-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH)₃.



und Mischungen derselben. Besonders bevorzugt sind tertiäre Amine. Die entsprechenden Farbstoffe eignen sich insbesondere zum Färben von cellulosehaltigen Materialien, vorzugsweise Papier, Baumwolle und Viskose sowie zum

Inkjet-Druck.

Beispiele

5 Beispiel 1

[0018] 1,00 Moläquivalent Dehydrothiotoluidinsäure wird mit 0,99 Moläquivalent Natriumnitrit und 1,65 Moläquivalent Salzsäure zum Diazoniumion (I) umgesetzt ($Y = Cl^-$).

10 [0019] 72 kg dieser Synthesuspension (pH 1,2; Natriumgehalt 2800 ppm; Gehalt Diazoniumion 0,13 mol/kg) werden bei 18°C einer Querstrom-Ultrafiltration unterzogen. Zur Anwendung kommt dabei eine Polymermembran (Polyhydantoin auf Polyphenylensulfidträger) als 1/2"-Tubularmembran, wie sie z.B. in EP-A 652 044 offenbart wurde. Das verwendete Modul hat bei einer Länge von 1,2 m eine Membranfläche von insgesamt 0,9 m².

Entsalzung/Aufkonzentrierung

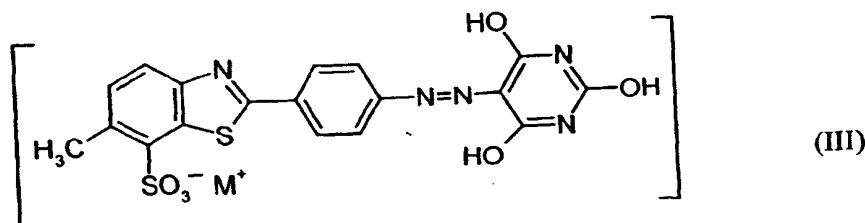
15 [0020] Beginnend bei einem Moduleingangsdruck von 10 bar werden zunächst 42 kg Permeat abgezogen, bevor durch Abzug von 180 kg Permeat und kontinuierliche Zugabe von 180 kg vollentsalztem Wasser diafiltriert wird. Dabei hebt man den Moduleingangsdruck auf 20 bar an.

[0021] Durch Entfernung von 16 kg Permeat wird endaufkonzentriert. Die Permeatstromdichte beträgt anfangs ca. 20 230 kg/(m²h) und bei der abschließenden Aufkonzentrierung noch etwa 110 kg/(m²h).

[0022] Das Retentat hat einen Natriumgehalt von 90 ppm bei einem Gehalt des Diazoniumions von 0,66 mol/kg.

Kupplungsreaktion

25 [0023] Die so erhaltene natriumarme Diazoniumsuspension wird mit 0,96 Moläquivalenten Barbitursäure, 0,17 Moläquivalenten LiOH und 0,79 Moläquivalenten Triethanolamin zum Zielfarbstoff der Formel (III)



40 M = Li oder HN(CH₂CH₂OH)₃ umgesetzt. Nach Standardisierung (Verdünnung mit vollentsalztem Wasser auf spezifizierten Farbstoffgehalt und Konservierung) erhält man eine lagerstabile, hochkonzentrierte Flüssigformulierung.

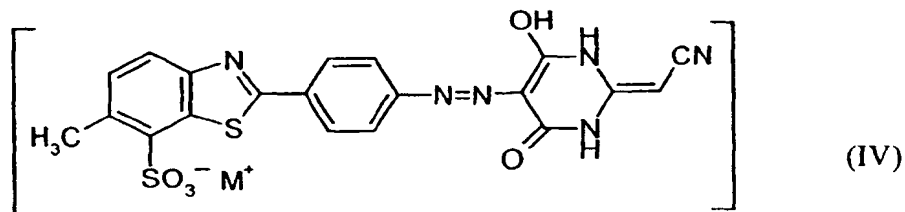
Beispiel 2

45 [0024] Bei der Bearbeitung der Diazoniumionsuspension (I) kann alternativ auch eine keramische Mikrofiltrationsmembran eingesetzt werden: Eine Kapillarmembran der Fa. Membralox (ZrO₂ als aktive Trennschicht) mit einer Porenweite von 0,05 µm (Kanalhöhe 6 mm, Membranfläche 0,9 m²) wurde bei einem Moduleingangsdruck von 2 bar und einer Temperatur von 45°C betrieben.

50 [0025] Nach der anfänglichen Aufkonzentrierung auf 60 % des Startvolumens (ca. 950 l) wird das Gesamtvolumen 5,2 mal gegen vollentsalztes Wasser ausgetauscht, bis die Leitfähigkeit der Suspension einen Wert von 500 µS/cm erreicht. Der Natriumgehalt im Retentat beträgt 35 ppm. Die durchschnittliche Permeatflußdichte beträgt 185 l/(m²h).

[0026] Die so erhaltene natriumarme Diazoniumionsuspension wird mit Cyaniminobarbitursäure und Triethanolamin zum gelben Zielfarbstoff der Formel (IV)

55

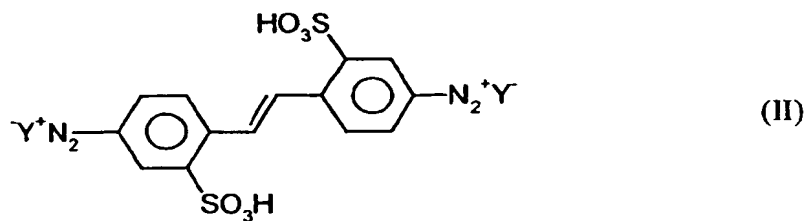
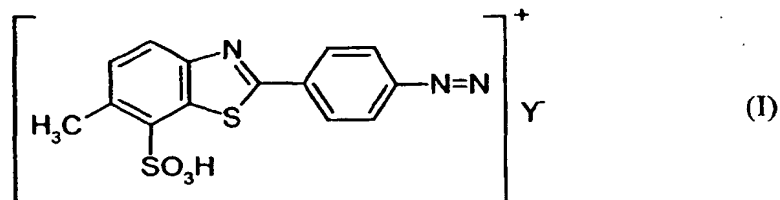


10
M = Li, HN(CH₂CH₂OH)₃

umgesetzt. Nach Standardisierung (Einstellung auf festgelegten Farbstoffgehalt, Konservierung) erhält man eine lager-
15 stabile hochkonzentrierte Flüssigformulierung.

Patentansprüche

- 20 1. Verfahren zur Entsalzung wäßriger Suspensionen, enthaltend eine organische Diazoniumverbindung und Na-
ionenhaltige Elektrolyte, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Suspension über eine semipermeable Mem-
bran permeiert wird.
- 25 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als semipermeable Membranen Mikro- oder Ultrafil-
trationsmembranen eingesetzt werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das membrantechnische Verfahren nach der so ge-
nannten cross-flow-Filtration betrieben wird.
- 30 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Diazoniumverbindungen solche der
Formeln (I) und (II)



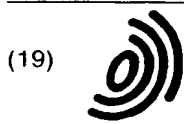
55 worin

Y- für ein Anion, vorzugsweise Halogenid und Sulfaten, insbesondere für Cl⁻ und (SO₄²⁻)_{1/2} steht,

oder deren Betaine eingesetzt werden.

EP 1 022 267 A2

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entsalzung der Suspension bei pH-Werten von 0,5 bis 5, insbesondere von 1 bis 3 durchgeführt wird.
- 5 6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entsalzung der wäßrigen Suspension bei einer Temperatur von 5 bis 70, vorzugsweise 20 bis 50°C durchgeführt wird.
7. Verwendung der nach Anspruch 1 erhaltenen wäßrigen Suspensionen organischer Diazoniumverbindungen zur Herstellung von Azoverbindungen, vorzugsweise Azofarbstoffen.
- 10 8. Verwendung gemäß dem vorhergehenden Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupplungsreaktion in Gegenwart einer oder mehrerer organischen natriumionentfreien Base durchgeführt wird.
- 15 9. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Kupplungskomponenten Barbitursäure, Barbitursäure-Derivate, Acetessigsäure oder -amide, Salicylsäure, Salicylsäure-Derivate oder Naphthalinsulfonsäure-derivate eingesetzt werden.
10. Verwendung gemäß Anspruch 7 zum Färben von cellulosehaltigen Materialien, insbesondere Papier, Baumwolle, Viskose sowie zum Inkjet-Druck.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 022 267 A3**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:
04.09.2002 Patentblatt 2002/36

(51) Int Cl.7: **C07C 245/20**, C07B 63/00,
C09B 67/54, C09B 41/00

(43) Veröffentlichungstag A2:
26.07.2000 Patentblatt 2000/30

(21) Anmeldenummer: **00100128.8**

(22) Anmeldetag: **07.01.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **20.01.1999 US 234449**

(71) Anmelder:
• **BAYER AG**
51368 Leverkusen (DE)
• **Bayer Corporation**
Pittsburgh, PA 15205-9741 (US)

(72) Erfinder:
• **Dubose, John C.**
Summerville, SC 29485 (US)
• **Johnson, Andrew D.**
Summerville, SC 29485 (US)

- **Murphree, Samuel Shaun**
Meadville, PA 16335 (US)
- **Tholema, Edzard, Dr.**
51519 Odenthal (DE)
- **Hoffmann, Helmut**
51377 Leverkusen (DE)
- **Zarges, Wolfgang, Dr.**
51069 Köln (DE)
- **Frank, Wolfgang, Dr.**
50939 Köln (DE)
- **Burkhardt, Bettina, Dr.**
47799 Krefeld (DE)

(74) Vertreter: **Herbold, Matthias Dr.**
Bayer AG
Konzernbereich RP, Patente und Lizenzen
D-51368 Leverkusen (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von natriumionenarmen Diazoniumverbindungen**

(57) Verfahren zur Entsalzung wäßriger Suspensionen, enthaltend eine organische Diazoniumverbindung und Natriumionenhaltige Elektrolyte, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Suspension über eine semipermeable Membran permeiert wird.

EP 1 022 267 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 0128

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
D,Y	EP 0 652 044 A (BAYER AG) 10. Mai 1995 (1995-05-10) * Zusammenfassung * * Seite 3, letzter Absatz: Beispiel 3 *	1-10	C07C245/20 C07B63/00 C09B67/54 C09B41/00
Y	US 5 173 086 A (BERMES RUDOLF) 22. Dezember 1992 (1992-12-22) * das ganze Dokument *	1-10	
Y	US 4 877 412 A (PEDRAZZI REINHARD) 31. Oktober 1989 (1989-10-31) * Zusammenfassung * * Spalte 16, Zeile 28 - Zeile 55 *	1-10	
A	FR 2 289 579 A (BAYER AG) 28. Mai 1976 (1976-05-28) * das ganze Dokument *	1-10	
A	GB 2 015 018 A (BAYER AG) 5. September 1979 (1979-09-05) * das ganze Dokument *	1-10	
A	US 5 282 939 A (VOSS HARTWIG) 1. Februar 1994 (1994-02-01) * das ganze Dokument *	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			C07C C09B
Forschername DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11. Juli 2002	Prüfer Dauksch, H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund D : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPC FORM 1503 03 92 (P/MC03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 0128

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-07-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0652044 A	10-05-1995	DE 4338196 A1	11-05-1995
		DE 59407730 D1	11-03-1999
		EP 0652044 A1	10-05-1995
		JP 7185279 A	25-07-1995
		US 5565102 A	15-10-1996
US 5173086 A	22-12-1992	DE 4030915 A1	02-04-1992
		AT 127505 T	15-09-1995
		AU 640047 B2	12-08-1993
		AU 8475191 A	02-04-1992
		BR 9104086 A	02-06-1992
		DE 59106418 D1	12-10-1995
		EP 0479056 A2	08-04-1992
		FI 914495 A	30-03-1992
		JP 2960589 B2	06-10-1999
		JP 4246471 A	02-09-1992
		NO 913811 A ,B,	30-03-1992
US 4877412 A	31-10-1989	DE 3434921 A1	07-05-1986
		DE 3570450 D1	29-06-1989
		WO 8601815 A1	27-03-1986
		EP 0198848 A1	29-10-1986
		JP 6062867 B	17-08-1994
		JP 62500246 T	29-01-1987
FR 2289579 A	28-05-1976	DE 2451257 A1	13-05-1976
		BE 834888 A1	27-04-1976
		BR 7507079 A	17-08-1976
		CH 594040 A5	30-12-1977
		ES 442126 A1	01-04-1977
		FR 2289579 A1	28-05-1976
		GB 1480697 A	20-07-1977
		IT 1043676 B	29-02-1980
		JP 51079123 A	09-07-1976
		JP 58007671 B	10-02-1983
		US 4163012 A	31-07-1979
GB 2015018 A	05-09-1979	DE 2805891 A1	16-08-1979
		BR 7900849 A	04-09-1979
		CH 637682 A5	15-08-1983
		ES 477635 A1	16-07-1979
		FR 2416926 A1	07-09-1979
		JP 54117535 A	12-09-1979
US 5282939 A	01-02-1994	DE 3831848 A1	29-03-1990
		DE 58904556 D1	08-07-1993

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 00 10 0128

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-07-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5282939 A	EP	0360093 A2	28-03-1990
	JP	2115025 A	27-04-1990
	JP	2687980 B2	08-12-1997
	US	5089102 A	18-02-1992

EPC FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82